

Ni-Ru/Al₂O₃-MgO 금속 모노리스 촉매체를 이용한 메탄의 자열 개질반응

이창호 · 이태준 · 신장식* · 이종대†

충북대학교 화학공학과

361-763 충북 청주시 흥덕구 성봉로 410

* RTI 엔지니어링, 305-500 대전광역시 유성구 용산동 533

(2011년 9월 3일 접수 ; 2011년 9월 23일 채택)

Autothermal Reforming Reaction of Methane using Ni-Ru/Al₂O₃-MgO Metallic Monolith Catalysts

Chang-Ho Lee · Tae-Jun Lee · Jang-Sik Shin* · Jong-Dae Lee†

Department of Chemical Engineering,

Chungbuk National Univ., 410 Sungbong-ro, Heungduk-gu Chung-ju,

Chungbuk 361-763, Korea

**RTI Engineering Co., Ltd., 533 Yongsan-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-500, Korea*

(Received September 3, 2011 ; Accepted September 23, 2011)

Abstract : The autothermal reforming reaction of methane was investigated to produce hydrogen with Ni/CeO₂-ZrO₂, Ni/Al₂O₃-MgO and Ni-Ru/Al₂O₃-MgO catalysts. Honeycomb metallic monolith was applied in order to obtain high catalytic activity and stability in autothermal reforming. The catalysts were characterized by XRD, BET and SEM. The influence of various catalysts on hydrogen production was studied for the feed ratio(O₂/CH₄, H₂O/CH₄). The O₂/CH₄ and H₂O/CH₄ ratio governed the methane conversion and temperature profile of reactor. The reactor temperature increased as the reaction shifted from endothermic to exothermic reaction with increasing O₂/CH₄ ratio. Among the catalysts used in the experiment, the Ni-Ru/Al₂O₃-MgO catalyst showed the highest activity. The 60% of CH₄ conversion was obtained, and the reactor temperature was maintained 600°C at the condition of GHSV=10000h⁻¹ and feed ratio S/C/O=0.5/1/0.5.

Keywords : Autothermal reforming, Methane, Ni, Metallic Monolith, Hydrogen.

1. 서론

전 세계가 환경문제로 고심하고 있는 요즘,

청정 에너지로 알려진 수소 에너지가 차세대 에너지원으로서 기대되고 있다. 수소 에너지의 기술개발 효과는 지구 온난화 방지에 기여할 뿐만 아니라 미래의 지속적인 에너지 공급에 대한 가능성을 제공해 주고 있다. 수소는 산업

†주저자 (E-mail : jdlee@chungbuk.ac.kr)

용 기초 소재로부터 일반 연료, 연료 전지, 수소 자동차 등 현재 에너지 시스템에 대체하여 사용할 수 있는 가장 적합한 에너지라고 할 수 있다[1,2].

연료 전지는 수소 에너지를 가장 효율적으로 이용할 수 있는 시스템이라 할 수 있다. 연료 전지는 연소 과정이나 기계적 에너지로 변환시키는 과정이 없어 기존의 열기관보다 열효율이 10~20%정도 높아지며 연소과정에서 발생하는 CO₂의 저감과 NO_x나 SO_x, 대기오염 등의 발생이 없으므로 오존층 파괴 및 지구 온난화를 방지할 수 있으며 전기 생산 및 열원 공급을 병행할 수 있다[3]. 연료 개질기술은 이러한 연료 전지 운전에 필수적인 수소 연료의 공급을 위한 기술로서 고 효율화를 위하여 소형화, 경량화, 경제성, 자동 응답특성을 갖추는 것이 주요 기술이다. 따라서 향후 연료전지의 상용화에 앞서 연료 개질기술의 확보가 선행되어야 한다.

메탄으로부터 고순도 수소를 생산하는 방법은, 수증기 개질(Steam Reforming), 부분산화 개질(Partial Oxidation Reforming), 자열 개질(Autothermal Reforming) 등이 사용되고 있으며[4-6], 특히 자열 개질반응은 수증기 개질과 부분 산화반응을 혼합한 것으로 수소생성 효율과 열적 측면에서 장점을 가지고 있다. 자열 개질반응에서는 연료인 메탄과 물, 공기를 적절히 공급하면서 수증기 개질반응의 흡열반응과 부분 산화반응의 발열반응을 조절함으로써 열역학적으로 이점과 열을 공급해주는 장치가 필요치 않아 연료 전지의 소형화에 기여를 할 수 있다[7,8].

메탄의 자열 개질반응에서 주로 Ni촉매가 사용되고 있으며 Ni 촉매의 경우 코킹에 의한 비활성화, Ni/Al₂O₃와 같은 비활성 성분의 형성, 촉매활성 금속성분인 Ni의 소결현상(sintering), 반응 전 환원처리가 필요한 점 등의 문제점이 있으나, 이러한 문제점에도 불구하고, Ni은 Rh, Ru > Ni, Pd, Pt > Re > (Ni_{0.7}Cu_{0.3}) > Co의 순으로 그 촉매 활성이 일부 값비싼 귀금속에 비교될 정도로 우수한 활성성분으로 알려져 있다[9,10]. 이와 같이 Ni 촉매의 비활성화 등으로 인한 촉매성능 저하를 방지하기 위하여 귀금속인 Ru, Pt, Rh, Pd 등을 소량 첨가하여 활성반응을 향상시키는 연구도 진행되고 있다[11-13]. 최근에는 알루미늄(Al₂O₃) 담체 대신 개질반응에서 생성된 수소에 의해 니켈촉매의

환원성을 증진시키고, 열적안정성을 갖는 것으로 알려진 CeO₂-ZrO₂ 담체나 코킹에 따른 비활성화를 방지하는데 효과가 있다고 보고된 알칼리 금속(K) 또는 알칼리 토금속(Ca, Mg) 화합물을 첨가하는 방법도 사용되고 있다[13].

본 연구에서는 메탄의 자열 개질반응으로부터 수소를 생산하기 위해 Ni/CeO₂-ZrO₂, Ni/Al₂O₃-MgO와 Ni-Ru/Al₂O₃-MgO 촉매를 사용하였다. 각각의 촉매들은 우수한 열전도도를 갖는 허니컴 구조의 금속 모노리스 표면에 위시코팅하여 사용하였으며, 지지체, 반응물 조성에 따른 촉매활성과 메탄의 자열 개질반응의 특성을 조사하였다. 또한 각각의 실험에서 반응물의 유량, 반응물의 비율 등에 따른 발열, 흡열반응을 조절하면서 반응기 온도, 개질반응의 특성 조사를 통하여 메탄의 자열 개질반응에 활용할 수 있는 촉매시스템 및 열적 특성을 향상할 수 있는 조업조건을 제시하였다.

2. 실험

2.1. 촉매 지지체 제조

본 연구에서는 메탄의 자열 개질반응을 위한 촉매의 지지체로 CeO₂-ZrO₂, Al₂O₃-MgO를 사용하였다. CeO₂-ZrO₂ 지지체는 cerium(III) nitrate(Ce(NO₃)₃)·6H₂O, Aldrich, America)와 zirconium nitrate hydrate(Zr(NO₃)₂·6H₂O, Aldrich, America)에 H₂O를 첨가한 후 ammonium hydroxide를 이용하여 pH 10으로 맞추고, 24시간동안 숙성시켜 0.3 mol/L를 제조하였다. 이렇게 제조된 용액을 100℃에서 건조하고 500℃에서 2시간 소성하여 CeO₂-ZrO₂ 담체를 제조하였다. 또한 Al₂O₃-MgO 지지체는 α-Al₂O₃와 코킹에 저항성이 있는 것으로 알려진 MgO를 혼합하여 제조하였다. Al₂O₃-MgO 지지체는 증류수 50 mL에 800℃에서 5시간 소성한 Al₂O₃(α-type, Kanto Chemical, Japan)와 Mg(OH)₂(95%, Aldrich, America)를 각각 혼합하여 제조하였다. 이때 담체는 증류수의 50 wt%를 혼합하였고, 담체 슬러리 대비 20 wt%의 5M-HNO₃를 첨가하였다. 제조된 슬러리는 3시간 동안 stirring 하여 100℃ 오븐에서 24시간 동안 건조 후, 800℃에서 5시간 소성하여 Al₂O₃-MgO 담체를 제조하였다.

2.2. 촉매 및 금속모노리스 제조

본 연구에서는 허니컴 구조의 금속 지지체를 제조하기 위하여 GoodFellow사의 Fecralloy를 사용하였으며, Fecralloy는 Fe 72.8%, Cr 22%, Al 5%의 합금으로 구성되었다. 두께가 약 50 μ m인 금속관을 물결무늬로 주름잡힌 형태와 평평한 형태를 겹쳐서 허니컴 형태의 지름이 2.5cm, 높이가 2cm인 금속 지지체를 제작하였다. 금속 모노리스에 촉매의 부착력을 향상시키기 위해 코팅 전에 금속 지지체 표면에 알루미늄 용액(SOL.)을 코팅하여 500 $^{\circ}$ C에서 3시간 동안 전처리하였다.

촉매인 Ni은 지지체 중량대비 15wt%을 담지하였으며 제조방법은 Ni(NO₃)₂·6H₂O(Aldrich, America)를 5 M-HNO₃에 녹인 후 제조된 지지체에 함침 법을 이용하여 제조하였다. 슬러리로 제조한 촉매를 금속 지지체에 위시코팅하여 사용하였다. 2~3회 코팅과 건조를 반복하여 금속 지지체의 무게 대비 25 wt%가 되도록 하였으며, 촉매가 뭉치는 것을 방지하기 위하여 압축공기로 균일하게 코팅되도록 하였다. 이렇게 제조된 금속 지지체를 800 $^{\circ}$ C에서 2시간동안 소성하여 개질반응 촉매체를 제조하였다.

2.3. 촉매 반응장치 조작 실험

메탄의 자열 개질반응에 의한 수소를 제조하기 위하여 Fig. 1과 같은 반응 장치를 사용하였다. 반응 장치는 크게 가스 공급 부분, 고정층 반응기 부분, 열교환 부분 그리고 생성된 가스를 분석할 수 있는 부분으로 구분된다. 반응기는 내경이 1 inch, 길이 60 cm의 인코넬 재질의 반응기를 사용하였으며, 고정 층 상압 유동식 반응장치로 구성되어 있다. 반응물인 CH₄ (99.995%)과 산소는 질량유량계 (MFC, Brooks 5850E, Line Tech, Korea)에 의해 조절되고, 물은 미량펌프 (FMI, QVG50, Fluid Metering Inc., America)를 통해 증발기를 거쳐 수증기 상태로 반응기에 유입된다. 개질반응에 사용된 Ni 촉매는 반응 전 N₂와 H₂로 850 $^{\circ}$ C에서 5시간 동안 환원처리 하였다. 반응기를 통해 배출되는 가스의 유량은 습식 가스 미터 (Sinagawa, Japan)를 이용하여 측정하였으며, 반응가스의 조성은 Carboxen 1000 column이 장착된 Gas Chromatography (GC, ACDE 6000, Young Lin Instrument, Korea)로 분석하였다.

메탄의 개질반응에 사용된 담체 및 촉매의

물리적, 화학적 특성을 SEM, XRD, BET를 측정 분석하였다. 금속모노리스와 촉매의 표면특성은 주사 전자현미경(LEO-1530, Carl Zeiss, Germany), 촉매 구조와 특성은 X-선 회절분석(XDS 2000, SCINTAG, America)를 이용하였으며, 담체 및 촉매의 기공 특성 분석은 BET(Autosorb-3, Quantachrome, America)를 이용하였다.

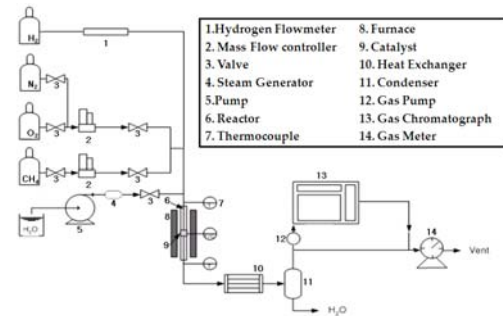


Fig. 1. The schematic diagram of CH₄ autothermal reforming reaction.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매 제조 결과 및 고찰

제조된 각각의 촉매의 결정상을 확인하기 위하여 X-선 회절 분석을 하였다. 일반적으로 CeO₂와 ZrO₂의 혼합담체에서 CeO₂ 함량이 커질수록 단사정계 상에서 입방체 상으로 전환, 보고 되어있다[9]. Fig. 2에서 표시한 듯이 Ni/CeO₂-ZrO₂의 촉매체의 경우 CeO₂ 함량이 ZrO₂에 비해 큼으로 입방체 상의 피크가 나타남을 알 수 있었다. 또한 Al₂O₃와 MgO를 4:1의 몰 비로 혼합하여 제조한 담체는 그림에서와 같이 Al₂O₃-MgO 피크의 강도가 생성됨을 확인할 수 있었다. 또한 제조된 각각의 담체에 Ni 15 wt%를 담지한 각각의 촉매의 분석 결과 유사한 형태의 NiO 피크를 그림에서 확인할 수 있었다. 귀금속 촉매 Ru을 1 wt% 첨가한 경우 일반적으로 20, 33.8, 35.9 등의 2 θ 에서 발견되는 RuO₄의 피크가 거의 나타나지 않고 있다. 이는 촉매제조시 아주 작은 양의 귀금속들이 Ni과 함께 지지체인 담체에 고르게 분산되어 Ru-Ni 형태의 아주 작은 입자로 담지 되어 나타나지 않는 것으로 판단된다. 메탄의 자열 개

질반응에 사용된 촉매에 대하여 800°C에서 소성 후 BET 비 표면적을 분석한 결과 Table 1에 나타내었다. 비 표면적은 표에서 나타난 Ni/CeO₂-ZrO₂ > Ni/Al₂O₃-MgO > Ni-Ru/Al₂O₃-MgO 이며, 세 종류의 촉매체가 큰 차이가 없음을 알 수 있다.

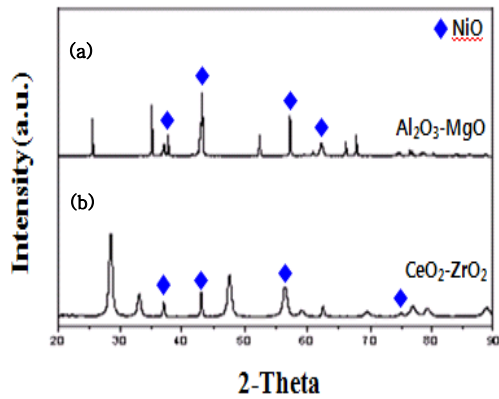
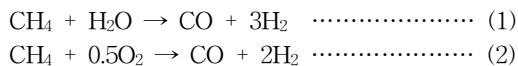


Fig. 2. XRD patterns of catalyst.
 (a) Ni/Al₂O₃-MgO (4:1),
 (b) Ni/CeO₂-ZrO₂(4:1).

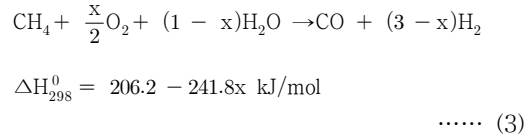
3.2. 금속모노리스 촉매체의 자열 개질 반응

자열 개질반응은 열역학적 특성에서 매우 중요하다. 본 반응은 수증기 개질반응과 부분 산화반응의 두 반응을 조합한 반응으로 반응물인 수증기와 산소의 비에 따라 발열 반응 또는 흡열 반응이 결정된다.



식 (1)은 메탄의 수증기 개질 반응으로 이 반응

은 ΔH₂₉₈⁰ = +206.2kJ/mol 으로 강한 흡열 반응이며, 부분산화 반응은 (2)식의 반응이며, 이때 ΔH₂₉₈⁰ = -35.6kJ/mol 으로 약한 발열 반응이다. 따라서 주요한 (1), (2) 반응과 발생될 수 있는 다른 반응들을 고려하여 Ayabe 등은 다음과 같은 반응식을 제시하였다[14].



수증기와 산소의 반응 비율에 따라 전체 반응이 흡열 또는 발열 반응인지가 결정되어지며, 이는 개질반응에서의 효율과 컴팩트한 연료전지 설계 시 중요한 요소가 된다. 본 연구에서는 이와 같은 반응특성을 조사하기 위해 각각의 촉매, 반응물의 조성에 따른 O₂/CH₄(O/C), H₂O/CH₄(S/C), 반응물의 온도에 따른 자열 개질성능과 반응기 온도를 조사함으로써, 저 에너지형, 외부가열장치가 없는 컴팩트형 연료전지 장치에 활용하고자 한다.

메탄의 자열 개질반응의 반응특성을 조사하기 위해, Al₂O₃-MgO(4:1) 담체에 15 wt%의 Ni 과 1 wt%의 귀금속 촉매 Ru를 담지 하여 촉매를 제조하였다. 수소를 생산하는 자열 개질반응에서 반응물의 조성에 따른 촉매의 활성을 비교하기 위하여 GHSV=10,000 h⁻¹, 반응기 온도 800°C에서 0.4<O/C<0.6, 0.4<S/C<0.8로 변화시키면서 실험을 수행하였다. 메탄의 자열 개질반응은 H₂O/CH₄의 비율보다는 O₂/CH₄의 비율이 반응에 더 큰 영향을 준다. Fig. 3 (a)은 O₂/CH₄의 비율에 따른 메탄의 전환율로 O₂/CH₄의 비가 증가할수록 전환율도 약간 증가하는 것을 알 수 있었다. 그러나 Fig. 3 (b)에서

Table 1. BET Surface Areas of Various Catalysts after Calcination

Calcination Temperature (°C)	N ₂ BET Surface Area (m ² /g)		
	Ni/Al ₂ O ₃ -MgO (4:1)	Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ (4:1)	(Ru 1 wt%) Ni-Ru/Al ₂ O ₃ -MgO (4:1)
800	12.30	12.58	11.98

와 같이 O₂/CH₄ 비가 0.4일 경우 낮은 전환율에 의해 수소수율이 낮게 나오는 반면, O₂/CH₄가 0.6 이상에서는 전환율이 증가함에도 불구하고 수소수율은 감소하였다. 이는 O₂/CH₄비가 0.6 이상일 경우 부분산화반응 보다는 지속적인 산소의 증가에 따른 연소반응에 의한 것임을 알 수 있다. 또한 산소량의 증가는 반응을 증가시켜 반응기 내부 온도가 올라가게 하고 이는 촉매체에 코크 생성을 유발할 수 있다[15]. 개질반응에서 수증기는 코크를 억제하면서 CO 선택성에 영향을 준다. 반응에 참여하는 수증기 양이 감소하면 반응기 내부의 온도가 상승하고 역 수성 가스화 전이반응이 진행되어, CO는 증가하고 CO₂는 감소하게 된다. 따라서 생성 반응물의 조성은 Fig. 4에서와 같이 O₂/CH₄가 증가 할수록 CO₂의 생성 반응물의 조성은 크게 늘어나고 CO는 감소하는 경향을 보인다.

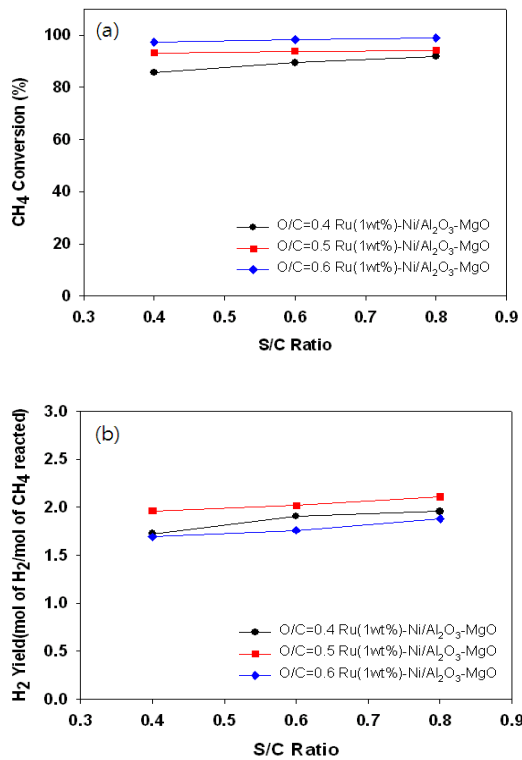


Fig. 3. H₂O/CH₄ ratio dependence of the CH₄ autothermal reforming reaction. (a) CH₄ conversion, (b) H₂ Yield (Temperature=800 °C, GHSV=10,000 h⁻¹).

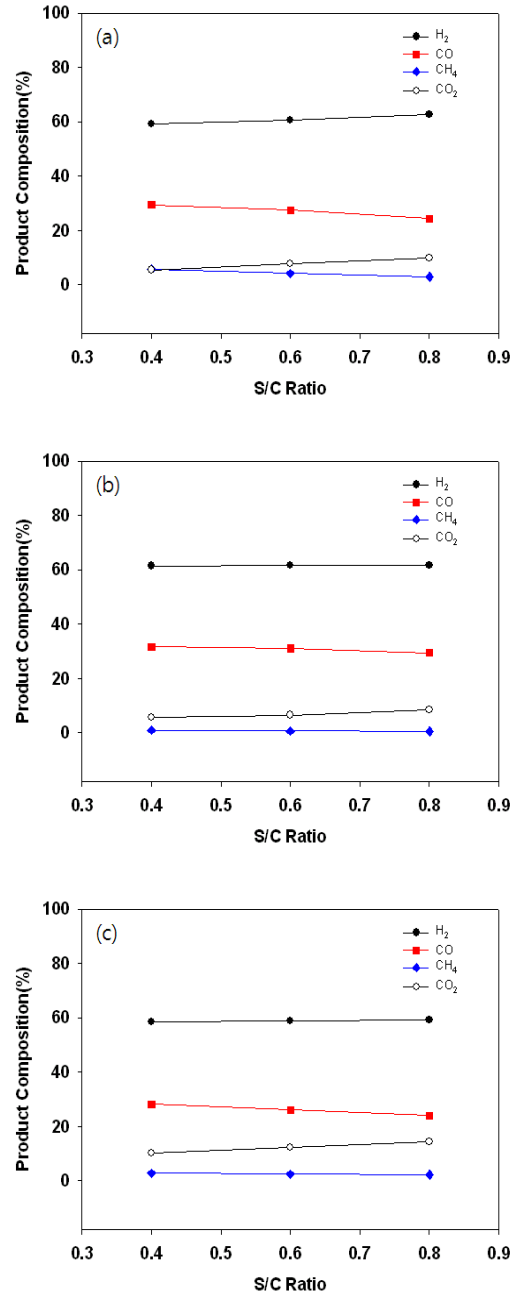


Fig. 4. H₂O/CH₄ ratio dependence of product composition using Ni-Ru/Al₂O₃-MgO catalyst. (a) O₂/CH₄=0.4, (b) O₂/CH₄=0.5, (c) O₂/CH₄=0.6.

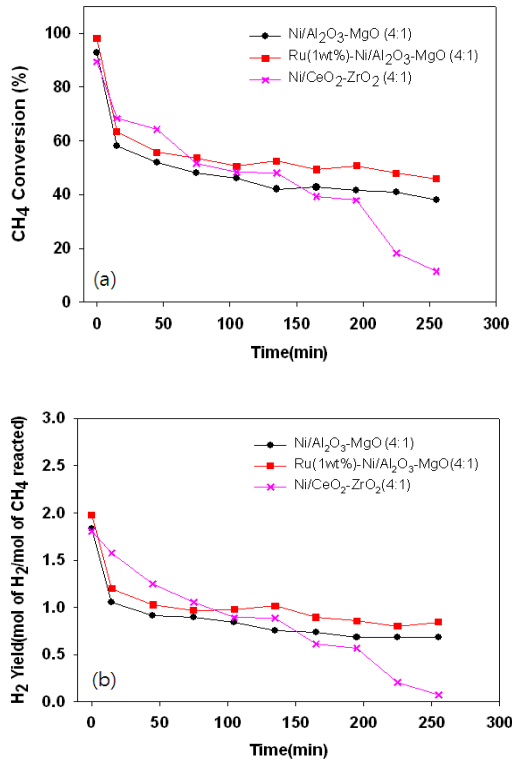


Fig. 5. Variation of autothermal reforming reaction over various catalysts after start up. (a) CH₄ conversion, (b) H₂ Yield (GHSV=10,000h⁻¹, H₂O/CH₄/O₂=0.5/1/0.5).

자열 개질반응 실험에서 초기 주입되는 반응물을 가열하여 반응이 시작되면 히팅밴드를 끈 상태에서 개질반응 성능과 반응기 온도를 조사하였다. 먼저 반응기 내부에 온도센서를 금속 모노리스 촉매 층 상부와 하부에 설치하고 온도를 측정하였다. Fig. 5에서는 촉매체에 따른 메탄 전환율과 수소수율 특성을 조사한 실험으로 H₂O/CH₄/O₂(S/C/O)=0.5/1/0.5로 하여 GHSV=10,000h⁻¹ 에서 실험을 수행한 결과를 나타낸 것이다. Ni-Ru/Al₂O₃-MgO(4:1)가 개질반응이 시작되어 히팅밴드를 끈 상태에서 약60%의 전환율을 나타냈으며, Ni/Al₂O₃-MgO(4:1) 촉매체는 메탄 전환율과 수소 수율이 귀금속을 첨가한 경우 보다 약간 낮게 나타났다. 반면에 Ni/CeO₂-ZrO₂(4:1) 촉매체는 급격히 반응성이 낮아지는 결과를 보여주고 있다. 이와 같은 경

향은 촉매 층 상부와 하부의 온도를 측정 한 Fig. 6에서도 나타난다. Ni-Ru/Al₂O₃-MgO(4:1)와 Ni/Al₂O₃-MgO(4:1)의 경우는 대략 500~600℃ 정도의 온도가 4시간 정도 유지되는 경향을 보여주고 있다. 가장 좋은 반응활성을 보이는 귀금속이 첨가된 촉매체를 가지고 H₂O/CH₄/O₂를 각각 0.4/1/0.6, 0.5/1/0.5와 0.6/1/0.4로 변화시켜 반응활성 및 반응기 온도를 측정 하였다. Fig. 7에서 표시된 바와 같이 H₂O/CH₄/O₂=0.4/1/0.6, 0.5/1/0.5인 경우 메탄 전환율 50%이상과 수소 수율 1이상을 나타낸 반면에 H₂O/CH₄/O₂=0.6/1/0.4인 경우 시간이 지남에 따라 반응성이 급격히 감소함을 알 수 있었다. 이와 같은 결과로부터 H₂O와 O₂의 반응물의 조성에 매우 민감하

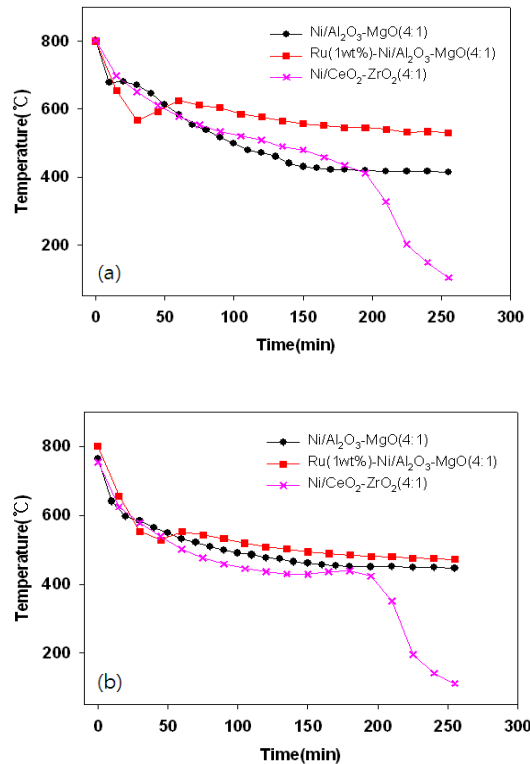


Fig. 6. Variation of reactor temperature over various catalysts after start up. (a) reactor inlet, (b) reactor outlet (GHSV=10,000h⁻¹, H₂O/CH₄/O₂=0.5/1/0.5).

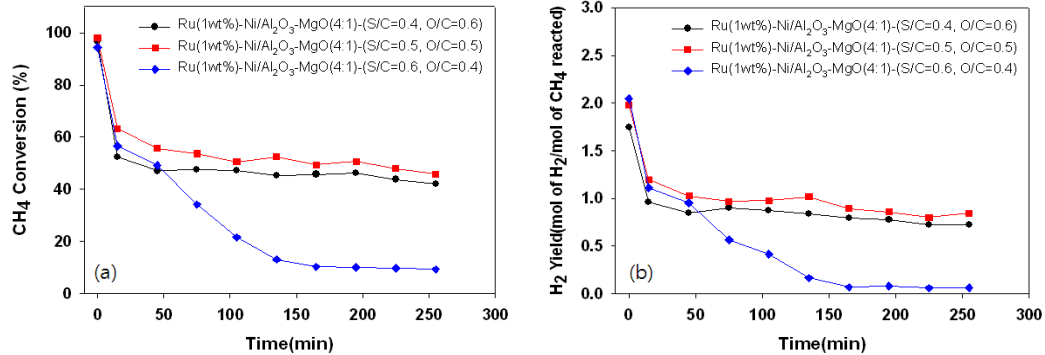


Fig. 7. Variation of autothermal reforming reaction using Ni-Ru/Al₂O₃-MgO catalyst after start up. (a) CH₄ conversion, (b) H₂ Yield (GHSV= 10,000h⁻¹).

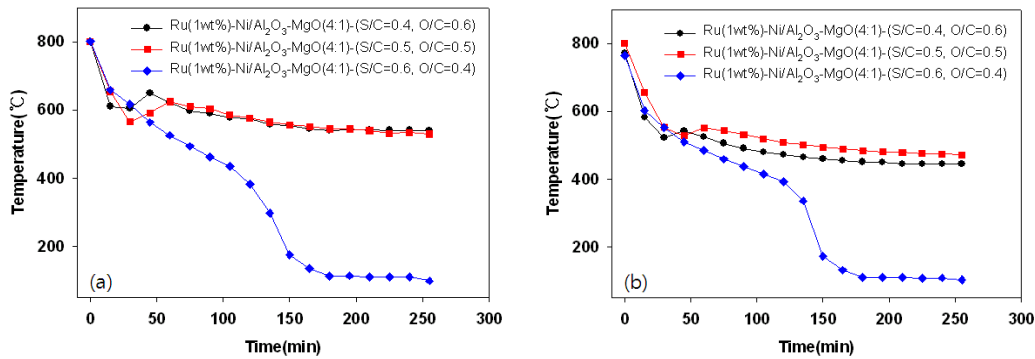


Fig. 8. Variation of reactor temperature using Ni-Ru/Al₂O₃-MgO after start up. (a) reactor inlet, (b) reactor outlet (GHSV=10,000h⁻¹).

개 개질반응이 의존함을 알 수 있었다. Fig. 8의 반응기 온도에서도 이와 같은 경향이 나타나고 있다. 이와 같은 자열 개질반응의 특성은 저 에너지형 개질기와 가열 장치가 없는 콤팩트한 연료전지의 활용 가능성을 보여주고 있다.

4. 결론

연구에서는 촉매인 Ni/CeO₂-ZrO₂(4:1), Ni/Al₂O₃-MgO(4:1)와 Ni-Ru/Al₂O₃-MgO(4:1)을 금속 모노리스에 코팅하여, 메탄의 자열 개질반응의 특성에 대하여 조사하였다. 반응물이 가열되는 자열 개질반응에서는 Ru 1 wt%을 첨가한 Ni-Ru/Al₂O₃-MgO 촉매체가 가장 우수한

반응활성을 나타냈으며, 수소 수율은 O₂/CH₄비에 의해 의존하고, H₂O/CH₄비가 증가하면 역 수성가스화 전이반응에 의해 CO₂의 생성량을 증가시키는 것으로 나타났다.

자열 개질반응이 시작된 후, 반응물의 열 공급을 차단한 상태에서 개질반응은 귀금속인 Ru 촉매가 포함된 경우 50% 이상의 전환율과 600°C 정도의 반응기 내부온도가 유지되었다. 또한 H₂O/CH₄와 O₂/CH₄비에 따른 반응 특성은 H₂O/CH₄/O₂=0.4/1/0.6, 0.5/1/0.5 일 때 안정된 개질반응 특성을 나타냈으며, 반응물 조성비에 매우 민감함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 중소기업청에서 지원하는 2010년 2차년도 산학연 공동 기술개발사업 (No. 00041855)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

참고문헌

1. W. Kreuter and H. Hofmann, Electrolysis : the Important Energy Transdormer in a World of Sustainable Energy, *Int. J. Hydrogen Energy*, **29**, 661 (1998).
2. S. Ahmed, S. H. D. Lee, E. Doss, C. Pereira, D. Colombo, and M. Krumpelt, Fuel Cells Power Systems, *Progress Report*, 40 (2000).
3. S. Ahmed and M. Krumpelt, Hydrogen from Hydrocarbon Fuels for Fuel Cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, **26**, 291 (2001).
4. S. C. Dantas, J. C. Escritori, R. R. Soares, and C. E. Hori, Effect of different Promoters on Ni/CeZrO₂ Catalyst for Autothermal Reforming and Partial Oxidation of Methane, *Chem. Eng. J.*, **156**, 380 (2010).
5. H. Jung, W. L. Yoon, H. Lee, J. S. Park, J. S. Shin, H. W. La, and J. D. Lee, Fast Start-up Reactor for Partial Oxidation of Methane with Electrically Heated Metallic Monolith Catalyst, *J. Power Sources* **124**, 76 (2003).
6. J. D. Lee, M. G. Kang, and T. J. Lee, Methane Steam Reforming over Ni/CeO₂-ZrO₂ Loaded on Fe-Cr Alloy Honeycomb Monolith, *J. of Korean Oil Chemists' Soc.* **24**, 427 (2007).
7. Y. S. Seo, A. Shirley, S. T. Kolaczkowski, Evaluation of Thermodynamically Favourable Operating Conditions for Production of Hydrogen in three Different Reforming Technologies, *J. Power Sources* **108**, 213 (2002).
8. T. J. Lee, K. T. Cho, and J. D. Lee, Autothermal Reforming of Methane using Metallic Monolith Catalyst Coated Ni/CeO₂-ZrO₂, *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**, 663 (2007).
9. M. G. Kang, T. J. Lee, and J. D. Lee, Influence of Ni/CeO₂-ZrO₂ Catalysts on Methane Autothermal Reforming, *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**, 17 (2009).
10. C. H. Lee, J. S. Shin, and J. D. Lee, Autothermal Reforming Reaction of LFG over Ni/Al₂O₃-MgO Metallic Monolith Catalysts, *J. of the Korean Oil Chemists' Soc.*, **28**, 126 (2011).
11. S. Cavallaro, V. Chiodo, S. Freni, N. Mondello, and F. Frusteri, Performance of Rh/Al₂O₃ Catalyst in the Steam Reforming of Ethanol: H₂ Production for MCFC, *Appl. Catal. A : General*, **249**, 119 (2003).
12. J. A. C. Dias, J. M. Assaf, Autothermal Reforming of Methane over Ni/ γ -Al₂O₃ Catalyst: the Enhancement Effect of Small Quantities of Noble Metals, *J. Power Sources*, **130**, 106 (2004).
13. H. S. Roh, and K. -W. Jun, Carbon Dioxide Reforming of Methane over Ni Catalysts Supported on Al₂O₃ Modified with La₂O₃, MgO, and CaO, *Catal. Surv. Asia*, **12**, 239 (2008).
14. S. Ayabe, H. Omoto, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki, Y. Teraoka and K. Eguchi, Catalytic Autothermal Reforming of Methane and Propane over Supported Metal Catalysts, *Appl. Cata. A*, **241**, 261 (2003).
15. P. K. Cheekatamarla and A. M. Lane, Catalytic Autothermal Reforming of Diesel Fuel for Hydrogen Generation in Fuel Cells: II. Catalyst Poisoning and Characterization Studies, *J. Power Sources*, **154**, 223 (2006).